

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of

Kuno, Noriyasu et. al.

Group Art Unit:

Application No.:

Examiner:

Filing Date: March 25, 2004

Confirmation No.:

Title: Method for Preparing Oil and Fat Compositions Comprising Oleanolic Acid and/or Maslinic Acid (As Amended)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2001-304731

Filed: September 28, 2001

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

Date: March 26, 2004

By Matthew L. Schneider
Platon N. Mandros
Registration No. 22,124

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 9 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 3 0 4 7 3 1
Application Number:

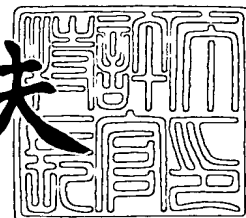
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 3 0 4 7 3 1]

出 願 人 日 清 オ イ リ オ 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 1 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 1478

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 62/32

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市神明町 1 番地 日清製油株式会社 研究所内

 【氏名】 久野 憲康

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横須賀市神明町 1 番地 日清製油株式会社 研究所内

 【氏名】 篠原 剛

【特許出願人】

 【識別番号】 000227009

 【氏名又は名称】 日清製油株式会社

 【代表者】 秋谷 淨恵

 【電話番号】 0468(37)2461

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002749

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレアノール酸および／またはマスリン酸を含有する油脂組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オリーブ植物および／またはオリーブ油製造工程で得られる生成物を有機溶媒または含水有機溶媒で抽出処理することを特徴とするオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上を含有する油脂組成物の製造方法。

【請求項 2】 オリーブ植物および／またはオリーブ油製造工程で得られる生成物を有機溶媒または含水有機溶媒で抽出処理することを特徴とするオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩を含有する油脂組成物の製造方法。

【請求項 3】 有機溶媒が親水性有機溶媒である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 親水性有機溶媒がメチルアルコール、エチルアルコール、グリセリン、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、1, 4-ジオキサン、ピリジン、ジメチルスルホキシドから選ばれる 1 種または 2 種以上である請求項 3 に記載の製造方法。

【請求項 5】 有機溶媒が高溶解性有機溶媒である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】 高溶解性有機溶媒がクロロホルムとメタノールおよび／またはエタノールの混合液、ピリジン、エタノール、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、アセトンから選ばれる 1 種または 2 種以上である請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】 オリーブ植物が、オリーブの実、種子、果皮、葉、茎、芽、または、これらの乾燥物、粉碎物、脱脂物から選ばれる 1 種または 2 種以上である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 8】 オリーブ油製造工程で得られる生成物が圧搾油、抽出油、圧搾残渣、抽出残渣、濾過物、脱酸油滓、ダーク油、廃脱色剤、脱臭スカム、ロウ分の

中から選ばれる 1 種または 2 種以上である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 9】 压榨残渣が、粉碎および／または圧偏状のものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】 抽出残渣が、親油性有機溶媒を用いて抽出処理された残渣である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 11】 濾過物が、粗油、未脱酸処理油を濾過処理することで得られたものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 12】 脱酸油滓が、アルカリを用いた脱酸処理により得られるものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 13】 アルカリが、強アルカリである請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】 脱酸油滓が、抽出油をアルカリ脱酸して得られるものである請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 15】 ダーク油が、脱酸油滓を強酸処理して得られるものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 16】 廃脱色剤が、粗油、未脱酸処理油を脱色して得られるものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 17】 脱色剤が活性白土および／または活性炭である請求項 8 または 16 に記載の製造方法。

【請求項 18】 脱臭スカムが、粗油、未脱酸処理油、弱アルカリ処理油、軽度水蒸気蒸留処理油を脱臭して得られるものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 19】 ロウ分が、粗油、未脱酸処理油、弱アルカリ処理油、軽度水蒸気蒸留処理油を脱ロウして得られるものである請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 20】 請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の方法により得られた油脂組成物から選ばれる 1 種または 2 種以上を、濃縮処理および／または精製処理することを特徴とするオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上を含有する油脂組成物の製造方法。

【請求項 21】 オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上を含有する油脂

組成物の製造方法であって、アルカリ処理工程を含み、該アルカリ処理が弱アルカリ処理であることを特徴とする製造方法。

【請求項 22】 弱アルカリが弱酸と強アルカリの塩、アンモニアから選ばれる 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 21 に記載の製造方法。

【請求項 23】 オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上を含有する油脂組成物の製造方法であって、水蒸気蒸留処理工程を含み、該水蒸気蒸留処理が軽度水蒸気蒸留処理であることを特徴とする製造方法。

【請求項 24】 軽度水蒸気蒸留処理が真空度 $1.33 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^3$ Pa で処理されるものである請求項 23 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オリーブ (*Olea europaea*, L) 植物からオレアノール酸およびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を含有する油脂組成物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オリーブは、食品原材料として常用されるモクセイ科、オリーブ属の植物である。オリーブは古くから栽培されてきた植物で、現在では地中海沿岸が代表的な栽培地域である。用途はオリーブ油として欧州はもちろん、日本や米国を初めとする世界各国で用いられている油糧用としてのみならず、塩蔵した食用、あるいは化粧品用や薬用植物として重要である。また、オリーブ油粕は、肥料用や飼料用、燃料用として用いられている。すなわちオリーブは、比較的また安定に入手可能な、また人体にとって安全性の高い植物材料であるといえる。

【0003】

近年、オリーブに関しては、搾油することで得られるオリーブ油が比較的酸化されにくい植物油であることが知られており、オリーブ油中に含まれる微量成分のポリフェノール類が注目され、その生理的作用等について多くの研究がなされ

ている（例えば、International Olive Oil Council、New Food Industry、Vol. 34、No. 4、28-52、1992）。

その他の成分として、オリーブ植物の葉に含有されているオレアノール酸について、その生理的な作用等が解明されている。

【0004】

オレアノール酸（oleanolic acid）は、オレアナン系トリテルペン的一种であり、センブリ、チョウジ、ブドウ果皮、オリーブ葉等に遊離状態で、チクセツニンジン、ニンジン、サトウダイコン等にはサポニンとして存在する化合物である。また、市販品としても入手できる。オレアノール酸に関連する生理的作用等についての研究はこれまでも数多くなされており、これまでに発ガンプロモーター抑制作用（特開昭63-57519）、抗炎症作用、創傷治療促進作用（特公平4-26623）、アルコール吸収抑制作用（特開平7-53385）、発毛促進作用（特開平9-157139）等を有することが知られている。

【0005】

一方、マスリン酸（maslinic acid）は、オレアナン系トリテルペン的一种で、オリーブ、ポップ、ハッカ、ザクロ、チョウジ、セージ、ナツメ等に存在する化合物であるが、自然界での分布はかなり少ない。作用としては、抗炎症作用や抗ヒスタミン作用を有することが知られている。

【0006】

上記のように、オレアノール酸およびマスリン酸は有用な物質であること、加えて、オリーブはオレアノール酸およびマスリン酸の双方を含むことから、これらのトリテルペン類をオリーブ油等の油脂に含有させ、安定的に供給する必要がある。しかしながら、オレアノール酸およびマスリン酸等の成分は、比較的微量な成分であり、また、圧搾で得られるオリーブ油中の存在量は少ない。また、オリーブからの抽出油には含まれるが、抽出油に対して通常行われる精製工程で除去されてしまうことが分っている。

このようなことから、オリーブという同一の天然物原料からオレアノール酸お

よびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上を含有する油脂組成物を製造でき、かつ、工業的に効率良く大量に製造できる効果的な製造法は、全く知られていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、オリーブ植物および／またはオリーブの製造工程から得られる生成物から、オレアノール酸およびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を含有する油脂組成物を製造することであり、さらに、オレアノール酸およびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を高度に含有する油脂組成物を、工業的に効率良く製造することを目的とする。

【0008】

【発明が解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために、オリーブ植物からオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上含有する油脂組成物の製造方法を検討した結果、非常に効率よく製造できる方法を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、オリーブ植物および／またはオリーブ油製造工程で得られる生成物を有機溶媒、または、含水有機溶媒で抽出処理し、さらに濃縮処理および／または精製処理することを特徴とする、オリーブ植物からオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上含有する油脂組成物の製造方法に関し、好ましくは、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩の 1 種または 2 種以上を含有する油脂組成物に関する。

ここで、オレアノール酸、マスリン酸はそれぞれ下記構造式 (I) (II) で示される物質であり、それらの生理的に許容される塩とは、構造式 (I) (II) における $-COOH$ から誘導されるものであり、その塩の種類は通常化粧品または医薬組成物、飲食料等で用いられるものであれば特に限定はされない。

ここで、好ましくはオリーブ植物が、オリーブの実、種子、果皮、葉、茎、芽

、または、これらの乾燥物、粉碎物、脱脂物から選ばれる1種または2種以上である上記製造方法に関し、また、オリーブ油製造工程から得られる生成物が、圧搾残渣、抽出残渣、濾過物、圧搾油、抽出油、脱ガム油滓、脱酸油滓、ダーク油、廃脱色剤、脱臭スカム、ロウ分から選ばれる1種または2種以上である上記製造方法に関する。

抽出処理で使用する有機溶媒は、植物組織への浸透性、抽出効率等の工業的な面で優れている点で親水性有機溶媒、特に含水親水性溶媒が好ましく、抽出性の面からはオレアノール酸および／またはマスリン酸等の溶解性の面で優れているクロロホルムとメタノールおよび／またはエタノールの混合液、ピリジン、エタノール、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、アセトンから選ばれる1種または2種以上であることが好ましい。

また、同様に抽出効率の面から水および／または有機溶媒が50℃以上、好ましくは60℃以上である場合が好適であり、加圧状態で抽出処理することが好適である。

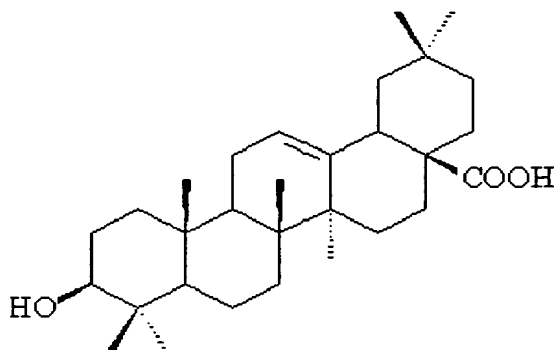
好ましくは、油脂組成物に対する濃縮処理および／または精製処理において、濃縮処理が、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量を高めるための処理方法である、水および／または有機溶媒に対する溶解性を利用した可溶分回収処理および／または不溶分回収処理、水-疎水性有機溶媒での液々分配処理、冷却により生じた析出物を回収・除去、さらには再結晶、再沈殿、活性炭処理、順相および／または逆相クロマトグラフィー処理から選ばれる1種または2種以上である前記の製造方法に関する。また、精製処理が、油脂組成物中の不純物を除去することや、食用油やその他の用途に適するように油脂の精製を行うことである、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の1種または2種以上を比較的に高含有する油脂組成物の製造方法に関する。

さらに、抽出油等の油脂組成物の精製処理において、アルカリ処理や水蒸気蒸留処理の工程で、オレアノール酸および／またはマスリン酸等が大幅に除去されることを見出し、また、これらの条件を調整することで、好適にオレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が減少しない油脂組成物の製造方法を見出した。

すなわち、本発明は、弱アルカリ処理および／または軽度水蒸気蒸留処理を行うことにより、得られる精製油中のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量を減少させず、高いまま維持された油脂組成物の製造方法に関する。

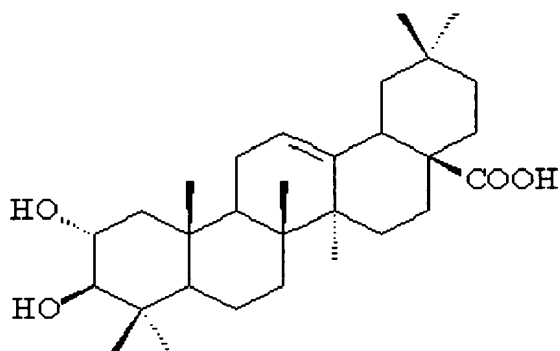
【0009】

【式1】 構造式 (I)



【0010】

【式2】 構造式 (II)



【0011】

【実施の形態】

本発明は、オリーブ植物および／またはオリーブ油製造工程で得られる生成物を、有機溶媒、または、含水有機溶媒で抽出処理することを特徴とするオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の1種または2種以上を含有する油脂組成物の製造方法に関し、好ましくは、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に

許容される塩の 1 種または 2 種以上を含有する油脂組成物の製造方法に関する。
ここで、オレアノール酸、マスリン酸はそれぞれ下記構造式 (I) (II) で示される物質である。これらの生理的に許容される塩とは構造式 (I) (II) における $-COOH$ から誘導されるものであり、その塩の種類は通常化粧品または医薬組成物、飲食料等で用いられるものであれば特に限定はされない。

ここで、本発明のオリーブ植物からオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の 1 種または 2 種以上含有する油脂組成物は、オリーブ植物から得られるができ、好ましくはオリーブ植物が、オリーブの実、種子、果皮、葉、茎、芽、または、これらの乾燥物、粉碎物、脱脂物から選ばれる 1 種または 2 種以上である上記製造方法に関し、また、オリーブ油製造工程から得られる生成物が、圧搾残渣、抽出残渣、濾過物、圧搾油、抽出油、脱ガム油滓、脱酸油滓、ダーク油、廃脱色剤、脱臭スカム、ロウ分から選ばれる 1 種または 2 種以上である上記製造方法に関する。

抽出処理は有機溶媒または含水有機溶媒を用いて行うことができる。抽出処理は繰返し行っても、異なる抽出方法を組み合わせて行っても、異なる溶媒等での抽出処理を組み合わせても良い。抽出処理の方法・条件は特に制限されないが、有機溶媒に関しては、親水性有機溶媒、疎水性有機溶媒のいずれも使用することができるが、植物組織への浸透性、抽出効率等の工業的な面で優れている点で親水性有機溶媒、特に含水親水性溶媒が好ましく、さらに親水性有機溶媒としてはメタノール、エタノールが好ましい。抽出性の面からはオレアノール酸および／またはマスリン酸の溶解性の面で優れているクロロホルムとメタノールおよび／またはエタノールの混合液、ピリジン、エタノール、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、アセトンから選ばれる 1 種または 2 種以上であることが好ましい。
また、同様に抽出効率の面から有機溶媒または、含水有機溶媒が 50°C 以上、好ましくは 60°C 以上である場合に溶解性が向上し、さらに植物細胞が膨潤するため好適に抽出され、加圧状態で抽出処理することでさらに好適に抽出される。

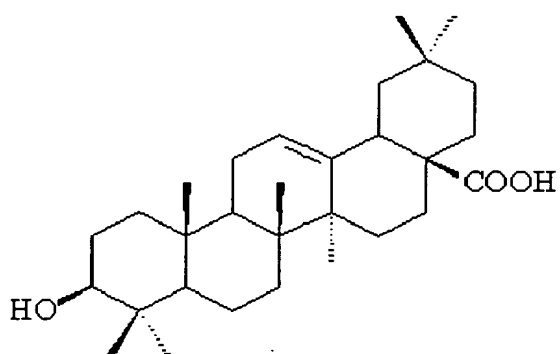
好ましくは、油脂組成物に対する濃縮処理および／または精製処理において、濃縮処理が、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量を高めるための処理方法である、水および／または有機溶媒に対する溶解性を利用した可溶分回

収処理および／または不溶分回収処理、水-疎水性有機溶媒での液々分配処理、冷却により生じた析出物を回収・除去、さらには再結晶、再沈殿、活性炭処理、順相および／または逆相クロマトグラフィー処理から選ばれる１種または２種以上である前記の製造方法に関する。また、精製処理が、油脂組成物中の不純物を除去することや、食用油やその他の用途に適するように油脂の精製を行うことである、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の１種または２種以上を比較的に高含有する油脂組成物の製造方法に関する。

さらに、抽出油等の油脂組成物の精製処理において、アルカリ処理や水蒸気蒸留処理の工程で、オレアノール酸および／またはマスリン酸等が大幅に除去されることを見出し、また、これらの条件を調整することで、好適にオレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が減少しない油脂組成物の製造方法を見出した。すなわち、本発明は、弱アルカリ処理および／または軽度水蒸気蒸留処理を行うことにより、得られる精製油中のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量を減少させず、高いまま維持された油脂組成物の製造方法に関する。

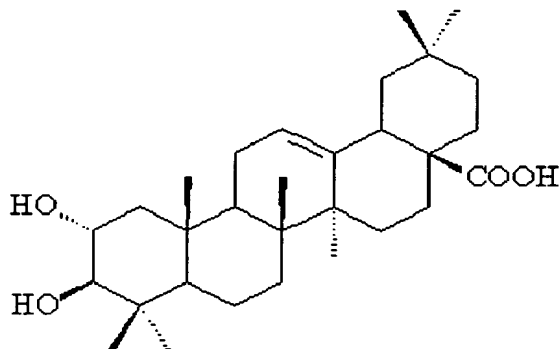
【0012】

【式３】構造式（Ⅰ）



【0013】

【式 4】 構造式 (I I)



【0014】

オレアノール酸、マスリン酸はそれぞれ構造式 (I) (I I) で示される物質である。

オレアノール酸 (oleanolic acid) とは、オレアナン系トリテルペンの一種であり、センブリ、チョウジ、ブドウ果皮、オリーブ葉等に遊離状態で、チクセツニンジン、ニンジン、サトウダイコン等にはサポニンとして存在する化合物である。また、市販品としても容易に入手できる。オレアノール酸に関連する生理的作用等についての研究はこれまでも数多くなされており、これまでに発ガンプロモーター抑制作用 (特開昭 63-57519)、抗炎症作用、創傷治療促進作用 (特公平 4-26623)、アルコール吸収抑制作用 (特開平 7-53385)、発毛促進作用 (特開平 9-157139) 等を有することが知られている。

【0015】

マスリン酸 (maslinic acid) とは、オレアナン系トリテルペンの一種で、オリーブ、ポップ、ハッカ、ザクロ、チョウジ、セージ、ナツメ等に存在する化合物であり、作用としては、抗炎症作用や抗ヒスタミン作用を有することが知られている。

【0016】

生理的に許容される塩とは、構造式 (I) (I I) における -COOH から誘導される塩であり、本発明においては、通常化粧料または医薬組成物で用いられ

ている塩であれば特に限定はされず、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛等のアルカリ土類金属塩、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、テトラブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン等のアルキルアミン塩、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、ジプロパノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン塩、ピペラジン、ピペリジン等のその他の有機アミン塩、リジン、アルギニン、ヒスチジン、トリプトファン等の塩基性アミノ酸塩等の塩が挙げられる。

【0017】

オレアノール酸および／またはマスリン酸等を含有する油脂組成物は、オリーブ植物の実、種子、果皮、葉、茎、芽から得ることができ、さらに、これらの乾燥物、粉碎物、脱脂物からも好適に得ることができる。

本発明の原料として用いるオリーブ植物 (*Olea europaea* L.) は、国産、欧州産などの産地、食用あるいは搾油用を問わず使用できる。本発明の抽出物は、天然植物であるオリーブ植物の実、種子、果皮、葉、茎、芽から得ることができ、さらに、これらの乾燥物、粉碎物、脱脂物からも好適に得ることができる。

また、上記オリーブ植物の果実やその脱脂物等に、添水する等により加水した場合、蒸気により蒸す等の加湿処理を行った場合、これらオリーブ植物の果実やその脱脂物等が適度に膨潤するので、抽出効率が良くなり好ましい。

【0018】

オリーブ植物の脱脂物にも、オレアノール酸および／またはマスリン酸等が高濃度で存在するため好適に使用できる。ここで、当該脱脂物は、オリーブ圧搾脱脂物、またはヘキサン等による抽出脱脂物を原料とすることができる。

【0019】

オリーブ植物から有機溶媒、または、含水有機溶媒で抽出することにより、本

発明のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等、またはそれらの誘導体の１種または２種以上含有する油脂組成物を得ることができ、好ましくは、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の１種または２種以上含有する油脂組成物を得ることができる。

【0020】

抽出処理は有機溶媒または含水有機溶媒を用いて行うことができる。抽出処理は繰返し行っても、異なる抽出方法を組み合わせて行っても、異なる溶媒等での抽出処理を組み合わせても良い。抽出処理の方法・条件は特に制限されないが、本発明においては水、有機溶媒、含水有機溶媒で抽出処理することでオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を含有する油脂組成物を得ることができる。

抽出の際に用いる有機溶媒に関しては、親水性有機溶媒、疎水性有機溶媒のいずれも使用することができる。植物組織への浸透性、抽出効率等の工業的な面で優れている点では親水性有機溶媒が好ましく、抽出処理に際しては特に含水親水性溶媒を用いることが好ましい。これは、水分により細胞組織を膨潤させることで抽出効率が向上するためであり、含水親水性有機溶媒はこの視点から抽出効率が良好であり好ましい。オリーブ植物から本発明のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を含有する油脂組成物を得るために用いる有機溶媒としては、親水性有機溶媒、疎水性有機溶媒のいずれでもよい。具体的には、親水性有機溶媒として、メチルアルコール、エチルアルコール、グリセリン、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール等のアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、１，４－ジオキサン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、N，N－ジメチルホルムアミド、酢酸等の公知の有機溶媒が挙げられ、疎水性有機溶媒として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、n－ブタノール、ベンゼン、トルエン等の公知の有機溶媒が挙げられる。また、これらの有機溶媒は１種または２種以上を組み合わせで使用することができる。

【0021】

工業的には、例えば植物組織への浸透性、抽出効率等からは、親水性有機溶媒を用いることが好ましく、また含水親水性有機溶媒を用いることが好ましい。具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、グリセリン、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール等のアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒およびこれらの含水溶媒が挙げられる。これらの中から選ばれる、1種または2種以上により、オリーブ植物から、本発明のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を含有する油脂を得ることができる。

【0022】

また、抽出の際に用いる有機溶媒としては、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の高溶解性有機溶媒を使用することができる。

高溶解性有機溶媒とは、マスリン酸等の溶解性の面からオレアノール酸および／またはマスリン酸等の溶解性の面で優れている溶媒のことであり、具体的には、クロロホルムとメタノールおよび／またはエタノールの混合液、ピリジン、エタノール、ジメチルスルホキシド、酢酸エチル、アセトンから選ばれる1種または2種以上であることが好ましい。これらはオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等に対する溶解性が優れているため、オリーブ植物等からオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を高濃度で抽出することができるため、好ましい。

【0023】

抽出条件は、特に限定されないが、例えば、温度は5℃～95℃、好ましくは10℃～90℃、さらに好ましくは15℃～85℃で、常温でも好適に抽出することができる。温度が高いほうが、抽出効率が高くなる傾向はある。圧力は、常圧でも、加圧でも、吸引等による減圧でも好適にすることができる。また、抽出効率を向上させるため、振とう抽出や、攪拌機等のついた抽出機でも抽出することができる。抽出時間は、他の抽出条件によるが、数分～数時間であり、長時間なほど十分な抽出がなされるが、生産設備、収率等の生産条件によって適宜決めれば良い。

また、抽出に使用する溶媒は、原料に対し 1 ～ 1 0 0 倍量（「質量／質量」。以下同様。）、好ましくは 1 ～ 2 0 倍量を使用することができる。

また、同様に抽出効率の面から水および／または有機溶媒が 5 0 ℃ 以上、好ましくは 6 0 ℃ 以上である場合に溶解性が向上し、さらに植物細胞が膨潤するため好適に抽出され、加圧状態で抽出処理することでさらに好適に抽出される。

【 0 0 2 4 】

さらに、得られる油脂組成物におけるオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の収率等を考慮した場合、低級アルコール含量が 1 0 質量％以上である含水低級アルコールで抽出することが好ましい。さらには低級アルコール含量が 1 0 質量％～ 9 5 質量％の含水アルコールを使用することが好ましく、最も好ましくは低級アルコール含量が 3 0 質量％～ 9 5 質量％に調節された含水低級アルコールが好ましい。

【 0 0 2 5 】

ここで、本発明で使用するアルコールは、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロパノール、1-ブタノール等の 1 級アルコール、2-プロパノール、2-ブタノール等の 2 級アルコール、2-メチル-2-プロパノール等の 3 級アルコールさらにエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール等の液状多価アルコール等の公知の溶媒が挙げられ、これらの溶媒は 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 2 6 】

低級アルコールとは、炭素数が 1 ～ 4 である公知のアルコール、例えば、前述の 1、2、3 級、もしくは、液状多価のアルコール等があげられ、これらの 1 種または 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 2 7 】

このようにして得られた抽出液から、溶媒、水分を除去することで、本発明のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を含む油脂組成物を得ることができる。

また、溶媒、水分の除去は減圧蒸留、減圧・真空乾燥等の公知の方法で行うことができる。

【0028】

脱脂物からの抽出物は、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を多く含有するので好ましい。加えて、脱脂物とは、搾油後の残渣を含むので、オリーブ油を搾油した圧搾残渣および抽出残渣を使用できることから、オリーブの極めて優れた有効利用方法であり、通常は廃棄または飼料等に使用されるものを利用するため、生産コストの面から見ても優れた方法といえる。

【0029】

ここで、本発明の製造方法により得られる油脂組成物は、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を含むものであり、好ましくは、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩を含むものであるが、ここで、オリーブ植物および／またはオリーブ油製造工程の生成物から得られる大部分がオレアノール酸および／またはマスリン酸であるので、さらに好ましくは、油脂組成物がオレアノール酸および／またはマスリン酸を含むものである。

【0030】

この他、本発明のオレアノール酸および／またはマスリン酸等を含む油脂組成物は、オリーブ油の製造工程から得られる圧搾残渣、抽出残渣、濾過物、圧搾油、抽出油、脱ガム油滓、脱酸油滓、ダーク油、廃脱色剤、脱臭スカム、ロウ分からも好適に得ることができる。

オリーブ植物および／またはオリーブ油の製造工程から得られる生成物からオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の1種または2種以上を含む油脂組成物を工業的に効率良く製造する方法に関し、好ましくは、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩の1種または2種以上を含む油脂組成物を工業的に効率良く製造する方法に関する。

【0031】

圧搾残渣はオリーブ植物、特に果実や種子を圧搾する際に得られ、圧搾により油へ溶出しなかったオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生

理的に許容される塩等を多く含んでいるものであるため好ましい。水分が多いと腐敗し易いため乾燥されることが多い。また、圧搾残渣は、粉碎および／または圧偏状であるものが好ましい。この圧搾残渣は残油分が多いため、さらに、抽出油の原料にもなる。すなわち、圧搾残渣に対してヘキサン等の親油性有機溶媒で抽出することにより抽出油が得られるが、その過程で、抽出残渣が得られる。抽出油には圧搾油に比べ多くのオレオノール酸および／またはマスリン酸等が存在しているため好ましい。さらに、抽出残渣はオレオノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等が多く含まれているので好ましい。

【0032】

食用オリーブ油としては、高品質の圧搾油（エキストラ・バージンやバージン等と呼ばれることがある）等の精製を行わない油が特に好まれている。一方、低品質の圧搾油（ランパンテ・バージン等と呼ばれることがある）や、抽出油（ポマースオイルと呼ばれることがある）等は、精製して用いられているが、その精製過程で副産物が得られる。油の精製過程としては、例えば粗油・未脱酸処理油の濾過工程、脱ガム工程、脱酸工程、脱色工程、脱臭工程があるが、各々の過程の副産物として、濾過物、脱ガム油滓、脱酸油滓、廃脱色剤、脱臭スカムが得られる。

濾過工程とは、処理前の析出分を含む油脂等を濾過剤に通す工程で、濾過物が得られる。この濾過を行う油脂としては、粗油、脱ガム油、未脱酸処理油等が好ましい。また、ここで一般的な濾過剤を用いることができるが、例えば、セライトなどが挙げられる。

脱ガム工程とは、油に適量の水を加えて加熱攪拌し、水和等により懸濁状に精製したガム質を遠心分離機により除去する工程で、副産物として脱ガム油滓が得られる。

脱酸工程とは、脱ガム油をアルカリ水溶液と加熱攪拌し、主に遊離脂肪酸等の遊離酸を塩（脂肪酸であればセッケン分）にさせて除去・水洗する工程で、副産物として脱酸油滓が得られる。

ここで使用するアルカリとしては一般的なアルカリ性（塩基性）物質を用いるこ

とが好ましく、さらに好ましくは、一般的な強アルカリを好適に用いることができる。強アルカリとは、通常、水に溶解させた場合の電離度が1、もしくは、1に非常に近いアルカリであり、その例としては、カセイソーダ（水酸化ナトリウム）等が挙げられる。

ここで、圧搾油、抽出油等から脱酸油滓を好適に得ることができ、さらに好ましくは抽出油から得ることできる。

このアルカリを用いた脱酸工程、さらに好ましくは強アルカリを用いた脱酸工程により油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等は90%程度除去される、つまり、大部分が脱酸油滓に移行するため、このようにして得られた脱酸油滓からはオレアノール酸および／またはマスリン酸の生理的に許容される塩等を効率的に得ることができ、それらを含む油脂組成物を製造することができるため好ましい。

【0033】

脱色工程とは、油と脱色剤（白土等）を混合し、減圧下で加熱攪拌した後に濾過することにより良好な淡色をした脱色油を得る工程で、副産物としてオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を吸着した廃脱色剤が得られる。

ここで、脱色工程にはいずれの工程から得られる油脂に対しても処理することができるが、粗油、未脱酸処理油、弱アルカリ処理油、軽度水蒸気蒸留処理等がオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量が高いため好ましい。また、用いる脱色剤としては、活性白土、活性炭が好ましい。

【0034】

ここで、弱アルカリ処理油とは弱アルカリ処理により得られる油脂のことである。

弱アルカリ処理とは、アルカリを用いる脱酸工程において、強アルカリを用いずに、弱アルカリを用いる処理方法である。ここで、使用する弱アルカリとしては、一般的な弱アルカリ性（弱塩基性）物質を好適に用いることができる。弱アルカリとは、通常、水に溶解させた場合の電離度が0～1のアルカリであり、もし

くは、水や他の物質からプロトンを受容できる物質等が挙げられ、これらは一概には言えないが、例えば前者の例としては、炭酸ソーダ（炭酸ナトリウム）等の、弱酸と強アルカリ（強塩基）の塩が挙げられ、また、後者の例としては、アンモニア等が挙げられる。弱アルカリ脱酸時の pH は、7.5～10 であることが好ましく、10 を超えるとフェノール製物質はアルカリ脱酸油滓として除去されやすく、原油中に残らなくなりやすい。逆に酸性側では、遊離脂肪酸等が除去されず、精製度が低くなる。また、用いる濃度は、例えば、炭酸ソーダ（炭酸ナトリウム）を用いる場合、従来のカセイソーダ（水酸化ナトリウム）等の強アルカリによる場合の 1.2～1.5 倍程度の濃度が好ましい。

この弱アルカリ処理により、オレアノール酸および／またはマスリン酸等は、大部分が脱酸油滓に移行しないまま油脂組成物中にとどまるため、つまり、油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量を高めることができるため好ましい。

【0035】

また、軽度水蒸気蒸留処理油とは、軽度水蒸気蒸留処理により得られる油脂のことである。

軽度水蒸気蒸留処理とは、脱臭工程等において行う水蒸気蒸留を、比較的緩い処理条件下にて行う方法で、不純物である遊離脂肪酸や、油中に存在する揮発性の有臭成分のみを除去する処理方法である。

【0036】

軽度水蒸気蒸留処理の処理条件としては一概には言えないが、例えば真空度が $1.33 \times 10^2 \sim 1.33 \times 10^3$ Pa、好ましくは $1.33 \times 10^2 \sim 9.31 \times 10^2$ Pa、より好ましくは $1.33 \times 10^2 \sim 6.65 \times 10^2$ Pa、さらに好ましくは $1.33 \times 10^2 \sim 3.99 \times 10^2$ Pa であり、また、温度が $140 \sim 240^\circ\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 220^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $160 \sim 220^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $180 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、また、時間が $10 \sim 120$ 分、好ましくは $10 \sim 90$ 分、より好ましくは $10 \sim 60$ 分、さらに好ましくは $20 \sim 60$ 分であり、また、水蒸気量は処理油量当りの重量パーセントで $1 \sim 10\%$ (wt/wt)、好ましくは $1 \sim 8\%$ 、よ

り好ましくは1～6%である場合、このような条件下での軽度水蒸気蒸留処理では、オレアノール酸および／またはマスリン酸等は、大部分が脱臭スカムに移行しないまま油脂組成物中にとどまるため、つまり、油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量を高めることができるため好ましい。

また、この軽度水蒸気蒸留処理において、遊離脂肪酸だけを除去するには比較的短時間の処理でよく、有臭成分も除去するためには比較的長時間の処理が必要であるが、処理する油脂組成物の劣化を考慮して適宜調整すればよい。

【0037】

脱臭工程とは、脱色油を減圧下で水蒸気蒸留することによって、油中に存在する揮発性の有臭成分を除去する工程で、副産物としては脱臭スカムが得られる。脱臭工程において、脱臭処理前の油の中に存在するオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の50質量%以上が脱臭スカムに移行するため好ましい。

ここで、脱臭工程にはいずれの工程から得られる油脂に対しても処理することができるが、

粗油、未脱酸処理油、弱アルカリ処理油、軽度水蒸気蒸留処理油等がオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量が高いため好ましい。なお、装置としては、一般的な蒸留装置の他、薄膜蒸留装置などを用いることができる。

【0038】

脱臭処理として行う一般的な水蒸気蒸留条件としては、真空度が 1.3×10^3 Pa、好ましくは $1.3 \times 10^3 \sim 9.31 \times 10^2$ Pa、より好ましくは $1.33 \times 10^2 \sim 6.65 \times 10^2$ Pa、最も好ましくは $1.33 \times 10^2 \sim 3.99 \times 10^2$ Paであり、また、温度が $180 \sim 260^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 260^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $220 \sim 260^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $240 \sim 260^\circ\text{C}$ であり、また、時間が $10 \sim 120$ 分、好ましくは $30 \sim 120$ 分、より好ましくは $60 \sim 120$ 分、さらに好ましくは $90 \sim 120$ 分であり、また、水蒸気量は処理油量当りの重量パーセントで $1 \sim 10\%$ (wt/wt)、好ましく

は1～8%、より好ましくは1～6%である場合、より多くのオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を含有する脱臭スクラムが得られるので好ましい。

また、より真空であり、温度が高く、時間が長い方がより多くのオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を得ることができるが、設備、コスト等により、適宜決めればよい。

また、水蒸気は用いない蒸留でも好適に処理できるが、この場合、より真空であることが好ましい。例えば分子蒸留などの高真空下の蒸留でも、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を得ることができる

【0039】

これらの中で、脱酸工程の副産物である脱酸油滓は、セッケン分を多く含んでおり、特に脂肪酸の原料としても用いられる。脱酸油滓に対して硫酸等の強酸を添加し煮沸することによりセッケン分を分解した後、水分を分離することで、遊離脂肪酸等の遊離酸を多く含むダーク油が得られる。このダーク油は、オレアノール酸および／またはマスリン酸の生理的に許容される塩等を高濃度に含む脱酸油滓から、更にオレアノール酸および／またはマスリン酸が濃縮されているので好ましい。

【0040】

脱ロウ工程とは、ウィンタリングともいわれ、油中に存在する高い融点の成分を冷却し結晶化させて析出させ、分離除去する工程であり、副産物としてはロウ分が得られる。脱ロウ工程を十分に行うことによって、油中に存在するオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等がロウ分として析出するため好ましい。

ここで、脱ロウ工程にはいずれの工程から得られる油脂に対しても処理することができるが、粗油、未脱酸処理油、弱アルカリ処理油、軽度水蒸気蒸留処理油等がオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量が高いため好ましい。

【0041】

また、ここで脱ロウ工程の処理条件としては、温度が40℃以下、好ましくは30℃以下、より好ましくは20℃以下、さらに好ましくは15℃以下、さらに好ましくは10℃以下、最も好ましくは5℃以下であり、また、時間が1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上、より好ましくは1時間以上、さらに好ましくは3時間以上、最も好ましくは5時間以上である場合、より多くのオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を含有するロウ分が得られるので好ましい。

また、より温度が低く、時間が長い方がより多くのオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等を得ることができるが、設備、コスト等により、適宜決めればよい。また、得られたロウ分の濾過は、一般的な濾過法により処理できるが、必要に応じて濾過助剤を用いることができる。

【0042】

本発明の製造方法において、得られる油脂組成物はそのまま好適に用いることができるが、好ましくは濃縮処理および／または精製処理を行うことができる。

濃縮処理により、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量を高めることができ、また、精製処理により、油脂組成物中の不純物を除去することや、食用油やその他の用途に適するような油脂の精製を行うことができるため、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量を高め、また精製度を向上させた油脂組成物を得ることができるので好ましい。

本発明においては、オリーブ油製造工程で発生する、通常は廃棄されるような副生成物である濾過物、脱ガム油滓、脱酸油滓、廃脱色剤、脱臭スカム、ダーク油、ロウ分を、再利用してオレアノール酸および／またはマスリン酸等を含有する油脂組成物を得ることができ、さらには該油脂組成物に対し濃縮処理および／または精製処理を行うことにより、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量を高めた油脂組成物を得ることもできるため、コスト面、工業的にも非常に優れた製造方法である。

【0043】

ここで濃縮処理としては、油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量を向上させる方法であれば、

特に制限なく行うことができるが、例えば、水および／または有機溶媒に対する溶解性を利用した可溶分回収処理および／または不溶分回収処理、水-疎水性有機溶媒での液々分配処理、冷却により生じた析出物を回収・除去、さらには再結晶、再沈殿、活性炭等による脱色、脱臭処理、順相および／または逆相の液体クロマトグラフィー処理から選ばれる1種または2種以上の処理により好適に濃縮することができる。また、濃縮処理は繰返し濃縮処理しても良く、異なる濃縮処理を組み合わせても良いが、設備、コスト等により、適宜決めればよい。

【0044】

油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸等の濃縮条件は、特に限定されないが、例えば、水への溶解性を利用した方法が挙げられる。本発明のオレアノール酸および／またはマスリン酸等は、比較的極性が低く、難水溶性等の化合物である。この性質を利用して、オリーブ植物からの抽出物を水に溶解しにくい成分および／または水に溶解しない成分、つまり難水溶性等の成分と水に容易に溶ける成分に分けることで、大幅に濃縮することができる。

難水溶性等の成分は、オリーブ植物からの抽出物を水に添加・攪拌した後、析出している部分を濾過等により採取することで簡易に得ることができる。

【0045】

また、油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸等は、必要に応じて、一般的な溶剤の組み合わせによる液-液分配により濃縮することができる。溶剤の組み合わせは一概に規定し難いが、例えば、水-疎水性有機溶媒の組み合わせが挙げられ、疎水性有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、ジエチルエーテル、酢酸エチル、n-ブタノール、ベンゼン、トルエン等の公知の有機溶媒が挙げられる。

オレアノール酸および／またはマスリン酸等は難水溶性であるため、疎水性有機溶媒相を分取することで、不要な水溶性成分を除去することができる。溶媒を除去することで、容易にオレアノール酸および／またはマスリン酸等を濃縮し含量を高めた油脂組成物を得ることができる。

【0046】

精製処理としては、油脂組成物中の不純物を除去することや、食用油やその他の用途に適するような油脂の精製を行うことで、油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩等の含量を向上させる方法であれば、特に制限なく行うことができるが、例えば油脂等、特に抽出油に対して、粗油・未脱酸処理油の濾過工程、脱ガム工程、脱酸工程、脱色工程、脱臭工程等から選ばれる１種または２種以上の工程により好適に精製処理することができる。また、精製処理は繰返し精製処理しても良く、異なる精製処理を組み合わせても良いが、設備、コスト等により、適宜決めればよい。

【0047】

油脂組成物中のオレアノール酸および／またはマスリン酸等の濃縮条件は、特に限定されないが、例えば、油脂組成物である抽出油に対して、各精製工程を行うことが挙げられる。各々の工程の副産物として、濾過物、脱ガム油滓、脱酸油滓、廃脱色剤、脱臭スカム等が得られるが、これらの副産物は、本発明のオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の１種または２種以上の含量を高めた油脂組成物であるため好ましい。

【0048】

これらの、濃縮処理は繰返し濃縮処理しても良く、同様に、精製処理も繰返し精製処理しても良い。また、異なる濃縮処理を組み合わせても良く、同様に、異なる精製処理を組み合わせても良い。さらに、濃縮処理を行った後に精製処理しても良く、精製処理を行った後に濃縮処理しても良く、濃縮処理した後に精製処理を行い更に濃縮処理することもできる。当然、前述以外の組み合わせでも良い。

【0049】

圧搾油、抽出油等に対して粗油・未脱酸処理油の濾過工程、脱ガム工程、脱酸工程、脱色工程、脱臭工程等の油脂の精製工程を行うことで、不純物が除去され、食用等に好適な精製油が得られるが、この精製処理において、オレアノール酸および／またはマスリン酸等も除去されてしまうため、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が非常に低い、もしくは、殆ど含有されない油脂が得られる。ここで、本発明においては、油脂の精製の各工程における処理条件や、処

理の程度を調整することにより、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が減少しない、つまり、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が高いまま維持された精製油等の油脂組成物を得ることを見出した。

ここで、オリーブ植物および／またはオリーブ油製造工程で得られる生成物から圧搾処理して得られる圧搾油および／または抽出処理して得られる抽出油を、本発明の油脂組成物として用いることができる。

また、処理条件の調整としては、粗油・未脱酸処理油の濾過工程、脱ガム工程、脱酸工程、脱色工程、脱臭工程の条件を好適に調整できる。さらにはアルカリ処理や水蒸気蒸留処理で、オレアノール酸および／またはマスリン酸等が大幅に除去されることを見出し、これらの条件を調整することで、好適にオレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が減少しない、つまり、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が高いまま維持された精製油等の油脂組成物を得る製造方法を見出した。

【0050】

アルカリ処理の処理条件の調整としては、弱アルカリ処理が挙げられる。また、水蒸気蒸留処理の処理条件の調整としては、軽度水蒸気蒸留処理が挙げられる。油脂の精製工程において、これらの弱アルカリ処理および／または軽度水蒸気蒸留処理の組み合わせには特に制限はなく、脱酸工程だけの代わりに弱アルカリ処理、および、脱臭工程の代わりに軽度水蒸気蒸留処理を行ってもよく、また、脱酸工程、脱臭工程双方の代わりに軽度水蒸気蒸留処理を行ってもよいが、除去したい遊離脂肪酸、有臭成分の量、程度に応じて、適宜調整すればよい。

また、軽度水蒸気蒸留処理において、遊離脂肪酸だけを除去するには比較的短時間の処理でよく、有臭成分も除去するためには比較的長時間の処理が必要であるが、処理する油脂組成物の劣化を考慮して適宜調整すればよい。

本発明の油脂組成物の製造方法において、この弱アルカリ処理および／または軽度水蒸気蒸留処理を組み合わせた油脂の精製工程を行うことにより、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が減少しない、つまり、オレアノール酸および／またはマスリン酸等の含量が高いまま維持された精製油等の油脂組成物を得ることができる。

【0051】

本発明の製造方法により得られる油脂組成物に含有されるオレアノール酸およびマスリン酸が有する生理的作用としては、従来から、オレアノール酸が発ガンプロモーター抑制作用、抗炎症作用、創傷治療促進作用、アルコール吸収抑制作用、発毛促進作用等を有すること、また、マスリン酸が抗炎症作用や抗ヒスタミン作用を有することが知られている。また、マスリン酸については、美白作用や抗腫瘍作用等の作用も有する。

このような効果を有するオレアノール酸およびマスリン酸を含有する油脂組成物の用途については、例えば下記のように、人体に対する経口および非経口の用途、その他にも家畜や魚類等の飼料や農薬、工業用等、様々な分野・用途で利用することができるが、形態等は特に限定されるものではない。

【0052】

経口用途としては、好ましい態様として、飲食料や経口医薬品等への配合が挙げられる。飲食料としては、例えば、治療食に配合することにより、生活習慣病予防等の効果が期待でき、健康食品、栄養食品等としての用途があげられる。

また、飲食料の形態としては、特に限定されないが、保存食品、生鮮食品、水産加工品、飲料、調味料、油脂食品、乳製品等が上げられる。

【0053】

また、非経口用途としては、特に好ましい態様としては、皮膚外用剤等への配合があげられる。皮膚外用剤の形態としては、特に限定されず、医薬品、医薬部外品、化粧品に好適に使用することができる。例えば、医薬品に配合することにより、様々な皮膚障害の治療・改善効果が得られる外用剤としての用途が期待できる他、化粧品として使用した場合には美肌効果等が期待できる、薬用化粧品として使用することができる。

【0054】**【実施例】**

次に、実施例を挙げ、本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、質量%を%と記載する場合がある。

製造例 1

オリーブ油製造工程で得られるイタリア産の抽出残渣 1 kg に、10 倍量の、エタノール含量が 65 質量%である含水エタノールを加え、60℃で激しく攪拌しながら 4 時間抽出した。全量を濾過後、濾液を濃縮乾固して油脂組成物 52.0 g を得た。

この油脂組成物に、水 1040 g を添加して室温で激しく攪拌した。全量を遠心分離で処理した後、上澄みはデカンテーションにより除去し、残った沈殿分を乾燥して濃縮油脂組成物 25.2 g を得た。

得られた油脂組成物、および、濃縮油脂組成物中のオレアノール酸、マスリン酸の含量をキャピラリー GC（ガスクロマトグラフィー）にて測定した。結果を表 1 に示す。

【0055】

製造例 2

オリーブ油製造工程で得られるイタリア産の抽出残渣 1 kg に、10 倍量のエタノールを加え、60℃で激しく攪拌しながら 4 時間抽出した。全量を濾過後、濾液を濃縮乾固して油脂組成物 35.8 g を得た。

得られた油脂組成物中のオレアノール酸、マスリン酸の含量をキャピラリー GC にて測定した。また、得られた油脂組成物の一部をヘキサン抽出して、油分含量を算出した。これらの結果を表 1 に示す。

【0056】

製造例 3

オリーブ油製造工程で得られるイタリア産の抽出残渣 1 kg に、10 倍量の酢酸エチルを加え、60℃で激しく攪拌しながら 4 時間抽出した。全量を濾過後、濾液を濃縮乾固して油脂組成物 37.4 g を得た。

得られた油脂組成物中のオレアノール酸、マスリン酸の含量をキャピラリー GC にて測定した。また、得られた油脂組成物の一部をヘキサン抽出して、油分含量を算出した。これらの結果を表 1 に示す。

【0057】

製造例 4

オリーブの圧搾残渣からヘキサン抽出して得られた抽出油（ポマース油）を、十

分に静置後に濾過し、原油を得た。

得られた原油 10 kg に対し 0.2 kg の活性白土を添加し、減圧下 120℃ で 15 分間脱色した。得られた脱色油に対し、真空度 3.99×10^2 Pa、温度 190℃、吹き込み水蒸気量が対油 4 wt % で、60 分間軽度水蒸気蒸留処理を行い、軽度水蒸気蒸留処理による精製油 8.8 kg を得た。

得られた精製油中のオレアノール酸、マスリン酸の含量をキャピラリー GC にて測定した結果、オレアノール酸 4120 ppm、マスリン酸 810 ppm であった。

【0058】

製造例 5

製造例 4 と同様にして得られた原油 10 kg に対し、24% カセイソーダ（水酸化ナトリウム）を 0.9 kg 添加し、85℃、20 分攪拌の条件で脱酸を行い、水洗後、遠心分離、乾燥して脱酸油を得た。また、この脱酸工程で、脱酸油滓を得た。

得られた脱酸油に対し対油 2 wt % の活性白土を添加し、減圧下 120℃ で 15 分間脱色した。得られた脱色油に対し、真空度 3.99×10^2 Pa、温度 250℃、吹き込み水蒸気量が対油 4 wt % で、60 分間脱臭を行い、精製油 8.6 kg を得た。

得られた精製油中のオレアノール酸、マスリン酸の含量をキャピラリー GC にて測定した結果、オレアノール酸 10 ppm 以下、マスリン酸 10 ppm 以下であった。

【0059】

製造例 6

製造例 5 と同様にして得られる脱酸油滓（乾燥固形分当たり 1 kg）に対し、定法に従い、油滓の分解に要する理論量よりもやや過剰に 15% 濃度の硫酸を添加し、2 時間スチームを吹き込み煮沸した。十分に静置後、上方の油層部のみを回収し、十分に水洗して油脂組成物 928 g を得た。

得られた油脂組成物中のオレアノール酸、マスリン酸の含量をキャピラリー GC にて測定した結果、オレアノール酸 5.1%、マスリン酸 0.8% であった。

【0060】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
原料		抽出残渣 1kg	抽出残渣 1kg	抽出残渣 1kg
抽出溶媒		含水エタノール	エタノール	酢酸エチル
油脂組成物	重量	52g	35.8g	37.4g
	オレアノール酸 含量	5.2% (2.7g)	7.1% (2.5g)	7.3% (2.7g)
	マスリン酸 含量	12.9% (6.7g)	16.1% (5.8g)	11.0% (4.1g)
	油分 含量	20.4% (10.6g)	55.9% (20.0g)	60.2% (22.5g)
濃縮油脂組成物	重量	25.2	—	—
	オレアノール酸 含量	10.3% (2.6g)	—	—
	マスリン酸 含量	26.1% (6.6g)	—	—
	油分 含量	41.7% (10.5g)	—	—

【0061】

製造例1～3から、本発明の製造方法によれば、オレアノール酸やマスリン酸を含有する油脂組成物が得られることが分かる。

まず、得られる油脂組成物の重量を比較すると、含水有機溶媒である含水エタノールが最も多く優れており、また、油脂組成物中の油分含量は疎水性溶媒である酢酸エチルで最も多く優れていることが分かる。

また、得られる油脂組成物中のオレアノール酸やマスリン酸の重量を見ると、オレアノール酸の収量は酢酸エチル抽出の場合と含水エタノール抽出の場合が多く優れており、一方、マスリン酸の収量は含水エタノール抽出が最も多く優れており、次いでエタノール抽出の場合が優れていた。従って、含水エタノール抽出は、オレアノール酸、マスリン酸双方の収量を得られるため、非常に優れているといえる。

さらに、この含水エタノール抽出で得られる油脂組成物を、濃縮して得られた濃縮油脂組成物は、非常に簡便な処理で得られるにも関わらず、油分含率を高くし、また、オレアノール酸、マスリン酸双方の含率を向上できること分かる。このように濃縮した油脂組成物を得られる本発明は、非常に優れた製造方法といえる。

【0062】

【発明の効果】

本発明によれば、オリーブ植物および／またはオリーブの製造工程から得られる生成物から、オレアノール酸およびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を含有する油脂組成物を製造することができ、さらに、オレアノール酸およびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を高度に含有する油脂組成物を、工業的に効率良く製造することができる。

これらは、オリーブの製造工程から得られる生成物から製造することができるため、コスト面、工業的に非常に優れた製造方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、オリーブ植物および／またはオリーブの製造工程から得られる生成物から、オレアノール酸およびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を含有する油脂組成物を製造することであり、さらに、オレアノール酸およびマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体を高度に含有する油脂組成物を、工業的に効率良く製造することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、オリーブ植物および／またはオリーブ油製造工程で得られる生成物を有機溶媒、または、含水有機溶媒で抽出処理し、さらに濃縮処理および／または精製処理することを特徴とする、オリーブ植物からオレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩、またはそれらの誘導体の1種または2種以上含有する油脂組成物の製造方法に関し、好ましくは、オレアノール酸および／またはマスリン酸およびそれらの生理的に許容される塩の1種または2種以上を含有する油脂組成物に関する。

【選択図】 な し。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 3 0 4 7 3 1
受付番号	5 0 1 0 1 4 4 7 4 0 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 3 年 1 0 月 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成13年 9月28日

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2001-304731
【承継人】
 【識別番号】 302057203
 【氏名又は名称】 日清オイリオ株式会社
 【代表者】 秋谷 淨恵
【提出物件の目録】
 【物件名】 承継証明書 1
 【援用の表示】 平成 5 年特許願第 0 6 3 1 8 5 号
 【物件名】 商業登記簿謄本 1
 【援用の表示】 平成 5 年特許願第 0 6 3 1 8 5 号
【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 1 - 3 0 4 7 3 1
受付番号	5 0 2 0 1 5 4 7 1 6 4
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	小菅 博 2 1 4 3
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 14 年 10 月 15 日
-------	-------------------

次頁無

特願 2 0 0 1 - 3 0 4 7 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 7 0 0 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区新川 1 丁目 2 3 番 1 号
氏 名 日清製油株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都中央区新川 1 丁目 2 3 番 1 号
氏 名 日清オイリオグループ株式会社

特願 2 0 0 1 - 3 0 4 7 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 5 7 2 0 3]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区新川一丁目 2 3 番 1 号

氏 名

日清オイリオ株式会社